اثر چگالی جریان رسوب‌دهی بر خواص پوشش‌های کامپوزیتی $Ni\text{-}Cu/Al_2O_3$ *

حامد صفایی[۱] مرتضی علیزاده[۲] عرفان صلاحی نژاد[۳]

چکیده *در این تحقیق، پوشش‌های کامپوزیتی $Ni\text{-}Cu/Al_2O_3$ به روش رسوب‌دهی الکتریکی از حمّام سیترات- آمونیاکی ایجاد شدند. اثر چگالی جریان بر مورفولوژی، ترکیب شیمیایی، سختی و رفتار خوردگی پوشش‌ها مورد بررسی قرار گرفت. مورفولوژی، ترکیب شیمیایی و رفتار خوردگی پوشش‌ها به ترتیب توسّط میکروسکوپ الکترونی روبشی، آنالیز طیف سنجی تفکیک انرژی پرتوی ایکس و آزمون پلاریزاسیون تافل مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که تغییر در چگالی جریان رسوب‌دهی باعث تغییر در ترکیب شیمیایی و مورفولوژی پوشش‌ها می‌شود. همچنین، با افزایش چگالی جریان ریزسختی پوشش‌ها ابتدا افزایش و سپس کاهش می‌یابد، درحالی‌که مقاومت به خوردگی پوشش‌ها کاهش می‌یابد.*

واژه‌های کلیدی پوشش‌های کامپوزیتی، چگالی جریان، ریزساختار، ریزسختی، رفتار خوردگی.

Effect of Current Density on Properties of $Ni\text{-}Cu/Al_2O_3$ Composite Coatings

H. Safaei M. Alizadeh E. Salahinejad

Abstract *In this research, $Ni\text{-}Cu/Al_2O_3$ composite coatings were prepared by electrodeposition from a citrate-ammonia bath; and the effect of deposition current density on the microstructure, hardness and electrochemical corrosion behaviors of the coatings was studied. The results showed that the morphology and composition of the coatings are changed with the current density. Also, by increasing the current density, the microhardness of the coatings is enhanced and then decreased; whereas the corrosion resistance of the prepared coatings is progressively decreased.*

Keywords Composite Coatings, Current density, Microstructure, Micro-hardness, Corrosion behavior.

* نسخهٔ نخست مقاله در تاریخ ۹۶/۱/۲۰ و نسخهٔ پایانی آن در تاریخ ۹۶/۶/۶ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شیراز.

(۲) نویسنده مسئول: دانشیار، دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شیراز.

(۳) دانشیار، دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی.

Email: Alizadeh@sutech.ac.ir

DOI: 10.22067/ma.v31i1.63325

مقدمه

سطح یکی از مهم‌ترین بخش‌های قطعات و سازه‌های مهندسی است. امروزه به‌خوبی آشکار شده است که عمدهٔ ازکارافتادگی‌ها ناشی از پدیده‌هایی همچون سایش، خوردگی، خستگی و شکست قطعات مهندسی از سطح شروع می‌شود [1]. اعمال پوشش فلزی محافظ بر روی سطح قطعات یک روش مناسب جهت بهبود مقاومت سطحی آن‌ها است و امکان استفاده از این قطعات را در محیط‌های مخرب میّسر می‌سازد [1]. از پوشش‌های فلزی خالص و آلیاژی به‌طور گسترده‌ای برای بهبود مقاومت در برابر خوردگی و خواص مکانیکی قطعات و نیز به‌منظور اهداف تزئینی استفاده می‌شود [2]. وارد کردن نانو ذرّات سخت اکسیدی و سرامیکی همچون Al_2O_3، TiO_2، SiO_2 و SiC در زمینهٔ پوشش‌های آلیاژی فلزی و ایجاد پوشش کامپوزیتی می‌تواند برخی از خواص ذکرشده مانند مقاومت به خوردگی و خواص مکانیکی را در مقایسه با پوشش فلزات خالص و آلیاژها بهبود بخشد [3,4]. پوشش‌های کامپوزیتی توسّط روش‌های رسوب‌دهی در خلأ (رسوب فیزیکی بخار و رسوب شیمیایی بخار)، پیرولیز پاششی و رسوب‌دهی الکتریکی تولید می‌شوند [2]. روش رسوب‌دهی الکتریکی یکی از مناسب‌ترین روش‌های تولید پوشش‌های کامپوزیتی است [3]. این روش دارای مزایایی همچون هزینه کم تجهیزات اولیه، سرعت بالای تولید، امکان صنعتی سازی و امکان انجام فرایند در دما و فشار محیط است و به همین دلیل مورد توجّه محقّقان قرارگرفته است [5-10]. خواص پوشش‌های به‌دست‌آمده توسّط روش رسوب‌دهی الکتریکی به میزان قابل‌توجّهی تحت تأثیر پارامترهای این روش مانند دما، پی اچ حمّام، چگالی جریان اعمالی، نوع جریان (مستقیم، پالسی و پالس معکوس)، پتانسیل رسوب‌دهی، شرایط انتقال جرم (نوع و نرخ هم زدن محلول) و ترکیب شیمیایی الکترولیت است [10,11]. از بین پارامترهای ذکرشده، چگالی جریان یک پارامتر بسیار مهم در روش رسوب‌دهی الکتریکی است. این پارامتر تأثیر بسزایی بر نرخ رسوب‌دهی الکتریکی، ترکیب شیمیایی، ریزساختار و خواص پوشش به‌دست‌آمده توسّط این روش دارد [12]. با توجّه به مطالعات صورت گرفته و بررسی‌های انجام‌شده، تاکنون پوشش‌های زمینه آلیاژی $Ni-Cu/Al_2O_3$ تولید نشده است. در تحقیق حاضر، اثر چگالی جریان رسوب‌دهی بر مقدار هم رسوبی نانو ذرّات در پوشش، ریزساختار، ریزسختی و مقاومت به خوردگی پوشش کامپوزیتی $Ni-Cu/Al_2O_3$ مورد بررسی قرار گرفت.

مواد و روش تحقیق

در این تحقیق، برای تولید پوشش‌های کامپوزیتی زمینه آلیاژی نیکل- مس- اکسید آلومینیوم از روش رسوب‌دهی الکتریکی استفاده شد. فلز نیکل با ابعاد ۰/۳× ۲/۵ × ٤ سانتی‌متر به‌عنوان آند مصرفی و ورق فولاد ساده کربنی با ابعاد ۰/۱۵ × ۱/۲ ×۱/۷ سانتی‌متر به‌عنوان کاتد استفاده گردید. آند و کاتد به‌صورت عمودی در فاصلهٔ ۲ سانتی‌متر از یکدیگر در محلول الکترولیت تنظیم شدند. از حمّام سیترات – آمونیاکی به‌عنوان حمّام پوشش دهی استفاده گردید. جدول (۱) و (۲) به ترتیب ترکیب شیمیایی حمّام پوشش دهی و شرایط رسوب‌دهی الکتریکی را نشان می‌دهد. به‌منظور آماده‌سازی سطحی، ابتدا سطح نمونه‌های فولادی توسّط کاغذ سنباده‌های ۱۸۰، ٤۰۰، ۸۰ و ۸۰۰ سنباده‌زنی شد. سپس با هدف تمیز کردن سطح نمونه‌ها از هرگونه چربی و آلودگی نمونه‌ها به مدّت ۳ دقیقه در محلول استون در دستگاه آلتراسونیک قرار داده شدند. در ادامه عملیات اسید شویی نمونه‌ها در محلول اسید نیتریک رقیق به‌منظور فعال‌سازی سطح نمونه‌ها به مدّت ۳۰ ثانیه انجام گرفت و سپس نمونه‌ها با آب مقطر شسته و خشک شدند و بلافاصله تحت عملیات رسوب‌دهی الکتریکی قرار گرفتند. برای جلوگیری از به هم چسبیدن نانو ذرّات اکسید آلومینیوم در حین فرایند رسوب‌دهی و توزیع بهتر آن‌ها در حمّام آبکاری، محلول به مدّت ٢٤ ساعت با سرعت ۳٦۰ دور در دقیقه توسّط همزن مغناطیسی به هم زده شد درحالی‌که از ماده سدیم دودسیل سولفات به‌عنوان پایدارکننده به مقدار ۰/۱ گرم بر لیتر استفاده شد. از آمونیا جهت تنظیم مقدار pH الکترولیت استفاده شد. جهت کاهش اختلاف پتانسیل و نیز هم رسوبی مس و نیکل از سدیم

سیترات به‌عنوان عامل کمپلکس کننده استفاده شد [13-15].

جدول (۱) ترکیب شیمیایی حمّام پوشش دهی

ترکیب	غلظت (گرم بر لیتر)
سولفات نیکل ($NiSO_4.6H_2O$)	۱۰۵
سولفات مس ($CuSO_4.5H_2O$)	۲٤/۹۵
تری سدیم سیترات ($Na_3C_6H_5O_7.2H_2O$)	۵۸/۸
سدیم دو دسیل سولفات ($NaC_{12}H_{25}SO_4$)	۰/۱
اکسید آلومینیوم (۲۰ نانومتر)	۲۰

جدول (۲) شرایط رسوب‌دهی الکتریکی

چگالی جریان (آمپر بر دسی‌متر مربع)	٤ و ۱،۲،۳
دما (درجه سانتی‌گراد)	۳۵
سرعت هم زدن محلول (دور بر دقیقه)	۲٤۰
پی اچ	٤/۵
زمان آبکاری (دقیقه)	۹۰

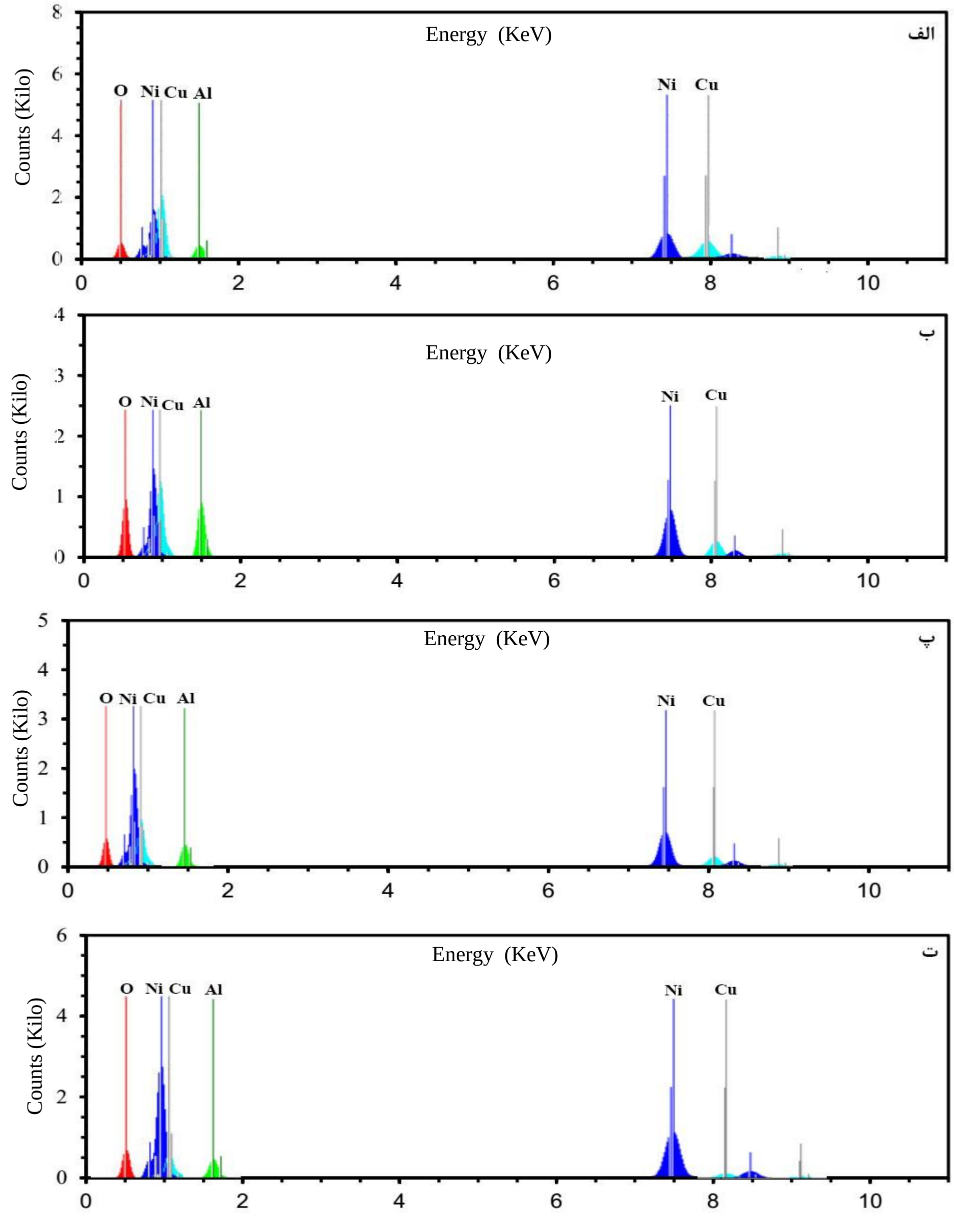
مورفولوژی سطحی و ریزساختار پوشش‌ها توسّط دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) با مدل VEGA\\TESCAN-XMU مورد بررسی قرار گرفت. برای اندازه‌گیری درصد وزنی عناصر تشکیل‌دهندهٔ پوشش و همچنین بررسی نحوهٔ توزیع عناصر فلزی و فاز تقویت‌کننده، به ترتیب از آنالیز طیف‌سنجی تفکیک انرژی پرتوی ایکس (EDS) و آنالیز عنصری سطح پوشش کامپوزیتی که توسّط دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی انجام می‌شود، استفاده شد. جهت اندازه‌گیری ریزسختی پوشش‌های تولیدی بر مبنای ویکرز از دستگاه ریزسختی سنج MH3 KOOPA (استاندارد ASTM E384) استفاده شد. نیرو اعمالی جهت انجام آزمون ۵۰ گرم و مدّت زمان اعمال نیرو ۱۰ ثانیه انتخاب شد. جهت اطمینان از نتایج و به دست آوردن میزان خطای اندازه‌گیری، اندازه‌گیری‌ها در حداقل ۵ محل مختلف و تصادفی از سطح مقطع پوشش انجام و میانگین گزارش گردید. رفتار خوردگی این پوشش‌ها در محلول کلرید سدیم ۳/۵ درصد وزنی در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد مورد بررسی قرار گرفت. آزمون‌های خوردگی با استفاده از دستگاه پتانسیواستات/ گالوانواستات مدل Vertex ساخت شرکت Ivium هلند انجام شد. در اینجا از یک سل سه الکترودی که در آن الکترود مرجع از جنس نقره/کلرید نقره و الکترود کمکی از جنس پلاتین بود استفاده گردید. نرخ روبش پتانسیل ۵ میلی ولت بر ثانیه و پله‌های تغییر پتانسیل انتخابی ۵ میلی ولت در نظر گرفته شد.

نتایج و بحث

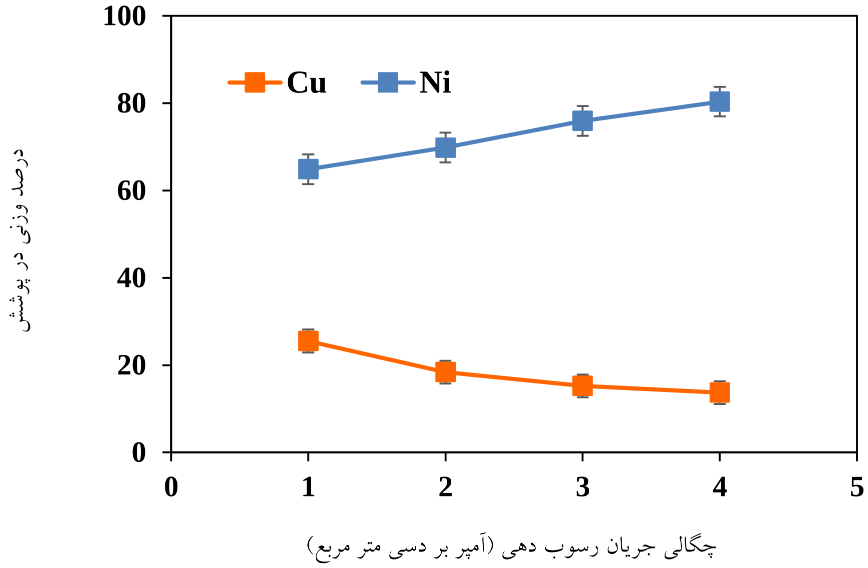
بررسی اثر چگالی جریان رسوب‌دهی بر ترکیب شیمیایی زمینه پوشش‌های کامپوزیتی تولیدشده

چگالی جریان یکی از مهم‌ترین و تأثیرگذارترین متغیرها در رسوب‌دهی الکتریکی است که بر نوع و خواص پوشش‌های تولیدشده اثر می‌گذارد [16]. اثر چگالی جریان بر ترکیب شیمیایی پوشش‌ها و میزان هم رسوبی نانو ذرّات Al_2O_3 در پوشش کامپوزیتی نیکل- مس- اکسید آلومینیوم با غلظت ۲۰ گرم بر لیتر نانو ذرّات اکسید آلومینیوم در حمّام مورد بررسی قرار گرفت. در شکل (۱) نمودارهای به‌دست‌آمده از آنالیز کمی طیف‌سنجی تفکیک انرژی پوشش کامپوزیتی-Ni-Cu $(20g/l)Al_2O_3$ در چگالی جریان‌های مختلف آورده شده است. همان‌گونه که مشخص است حضور پیک‌های نیکل در ۰/۸keV و ۷/٤ keV و پیک‌های مس نیز در keV ۰/۹، keV ۸/۱ و ۸/۸ keV مؤید حضور نیکل و مس در این پوشش‌ها و همچنین پیک‌های آلومینیوم و اکسیژن نیز به ترتیب در ۱/۵keV و ۰/۵۱ keV مشاهده می‌شود که نشان‌دهندهٔ حضور اکسید آلومینیوم در این پوشش‌هاست. به عبارتی، پوشش نیکل- مس- اکسید آلومینیوم در چگالی جریان‌های مختلف به‌طور موفقیت‌آمیز تولیدشده است. شکل (۲) درصد وزنی عناصر نیکل و مس در پوشش کامپوزیتی $Ni-Cu-(20g/l)Al_2O_3$ در چگالی جریان‌های مختلف را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش چگالی جریان میزان درصد وزنی مس در پوشش کاهش پیدا می‌کند و درصد وزنی نیکل افزایش می‌یابد. در حمّام سیترات- آمونیاکی، رسوب نیکل توسّط انتقال بار روی سطح کاتد و رسوب مس توسّط نفوذ یون‌های مس از داخل محلول الکترولیت کنترل می‌شود [6,8]. با افزایش چگالی جریان رسوب‌دهی زمانی که نرخ انتقال بار زیاد می‌شود مقدار رسوب‌دهی الکتریکی نیکل به تناسب افزایش می‌یابد زیرا

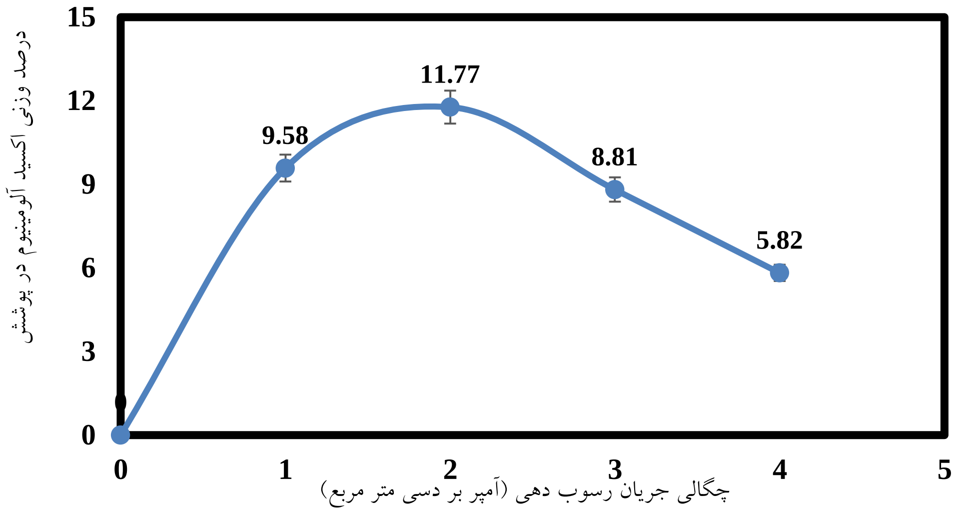
رسوب عنصر نیکل توسّط انتقال بار کنترل می‌شود. نرخ نفوذ یون‌های مس حتی اگر نرخ انتقال بار زیاد شود تغییر نمی‌کند که این مطلب نشان می‌دهد که مقدار رسوب‌دهی الکتریکی مس نامتناسب با نرخ انتقال بار است [6,8]. درنتیجه با افزایش چگالی جریان و به دنبال آن افزایش نرخ انتقال بار در میزان نشست یون‌های نیکل و مس تفاوت ایجاد می‌شود. افزایش میزان نیکل و کاهش میزان مس در پوشش در توافق با تحقیقات قبلی است [6,10,17].



شکل (۱) آنالیز EDS پوشش نانو کامپوزیتی Ni-Cu-(20 g/l) Al_2O_3 در چگالی جریان‌های: (الف) ۱A/dm^2 (ب) ۲ A/dm^2 (پ) ۳ A/dm^2 (ت) ٤A/dm^2



شکل (۲) تأثیر چگالی جریان رسوب‌دهی بر درصد وزنی عناصر نیکل و مس در پوشش



شکل (۳) تأثیر چگالی جریان رسوب‌دهی بر میزان هم رسوبی نانو ذرّات اکسید آلومینیوم در پوشش

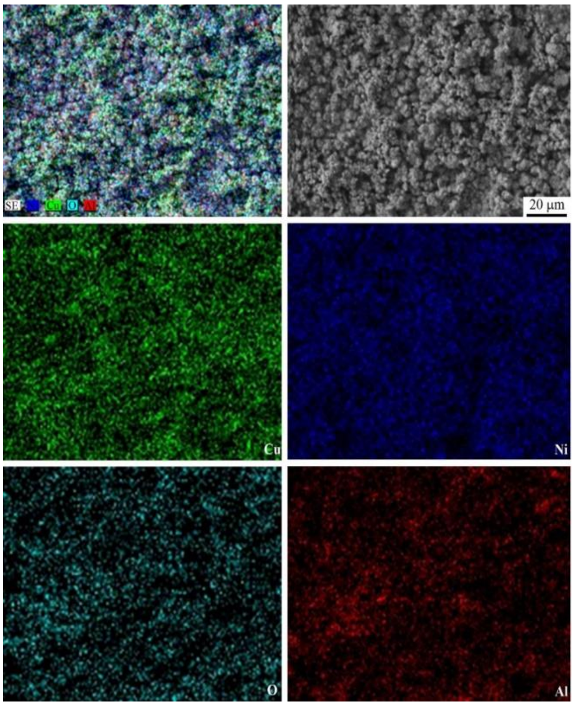
بررسی اثر چگالی جریان پوشش دهی بر میزان مشارکت نانو ذرّات Al_2O_3 در پوشش

تأثیر چگالی جریان رسوب‌دهی بر میزان هم رسوبی نانو ذرّات آلومینا در پوشش کامپوزیتی Ni-Cu-(20 g/l) Al_2O_3 در شکل (۳) نشان داده شده است. همان‌طور که از شکل (۳) مشخص می‌شود با افزایش چگالی جریان تا ۲ آمپر بر دسی‌متر مربع میزان هم رسوبی نانو ذرّات آلفا آلومینا در پوشش افزایش می‌یابد و به یک مقدار ماکزیمم می‌رسد، سپس با افزایش بیشتر چگالی جریان پوشش دهی، مقدار نانو ذرّات آلفا آلومینا در پوشش کاهش می‌یابد. در چگالی جریان‌های پایین به دلیل سرعت کم انتقال یون‌ها، ابر یونی مناسبی اطراف نانو ذرّات احاطه نمی‌شود و این باعث می شود که جذب سطحی نانو ذرّات به سطح کاتد به دلیل نیروی کولنی ضعیف، به‌اندازه کافی نبا شد و از سطح کاتد جدا شوند [18]. همچنین در صورت جذب سطحی به کاتد نیز یون‌های لازم برای به دام انداختن نانو ذرّات به دلیل کم

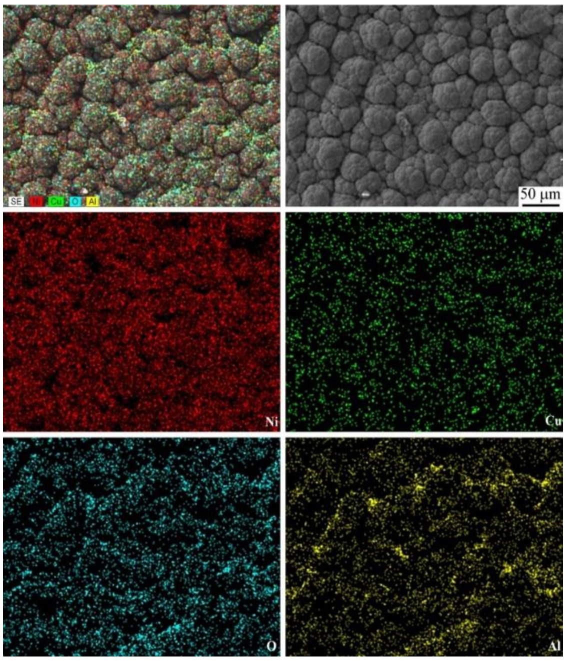
بودن سرعت انتقال یون‌ها کافی نبوده و باعث کاهش میزان نانو ذرّات در چگالی جریان های پایین می‌شود [5]. با افزایش چگالی جریان به دلیل سرعت مناسب انتقال یون‌ها و نیز ایجاد ابر یونی مناسب اطراف نانو ذرّات اکسید آلومینیوم، این نانو ذرّات بیشتر به سمت کاتد می‌روند و در آنجا توسّط یون‌های فلزی احاطه می‌شوند [19]. افزایش بیشتر در چگالی جریان باعث منفی‌تر شدن سطح کاتد شده که باعث شتاب بیشتر یون‌ها به سمت کاتد می‌شود و همچنین در چگالی جریان‌های بالاتر مقدار یون‌های نیکل بیشتری از سطح آند (آند از جنس نیکل خالص) آزاد شده که منجر به افزایش غلظت یون‌های نیکل در محلول می‌شود [5]. این دلایل باعث سرعت بیشتر یون‌ها تحت چگالی جریان‌های بالاتر شده که درنهایت منجر به کاهش میزان مشارکت نانو ذرّات در پوشش می شود [18,19]. علاوه بر این‌ها، با افزایش پلاریزاسیون در چگالی جریان‌های بالاتر، آزاد شدن هیدروژن بیشتر می شود و این باعث می شود که نانو ذرّات ملحق شده به پوشش‌های کامپوزیتی کاهش یابد [5].

بررسی توزیع عناصر در سطح پوشش‌های تولیدشده

جهت بررسی نحوه توزیع عناصر در سطح پوشش‌های تولیدی در چگالی جریان های مختلف آنالیز عنصری بر سطح نمونه‌های تولیدی صورت گرفت. شکل‌های (٤) و (٥) آنالیز عنصری سطح پوشش کامپوزیتی $Ni-Cu-(20g/l)\ Al_2O_3$ تولیدشده به ترتیب در چگالی جریان‌های ۱ و ٤ آمپر بر دسی‌متر مربع را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشخص است توزیع عناصر آلیاژی نیکل و مس و همچنین نانو ذرّات اکسید آلومینیوم در پوشش نسبتاً یکنواخت است. توزیع یکنواخت نانو ذرّات فاز ثانویه می‌تواند نقش بسیار مهم و تأثیر گذاری در بهبود خواص مکانیکی پوشش همچون ریزسختی و نیز بهبود خواص خوردگی پوشش داشته باشد [20,21]. هرچه پراکندگی نانو ذرّات در حمّام آبکاری بهتر باشد و از توده‌ای شدن آن‌ها جلوگیری شود توزیع آن‌ها در پوشش نیز بهتر خواهد بود. عواملی چون سرعت هم زدن مناسب حین فرآیند رسوب‌دهی، استفاده از فعال‌کنندهٔ سطحی مناسب و استفاده از درصد بهینه نانو ذرّات در داخل حمّام از مهم‌ترین عوامل کاهش توده‌ای شدن نانو ذرّات در حمّام هستند [9,22].



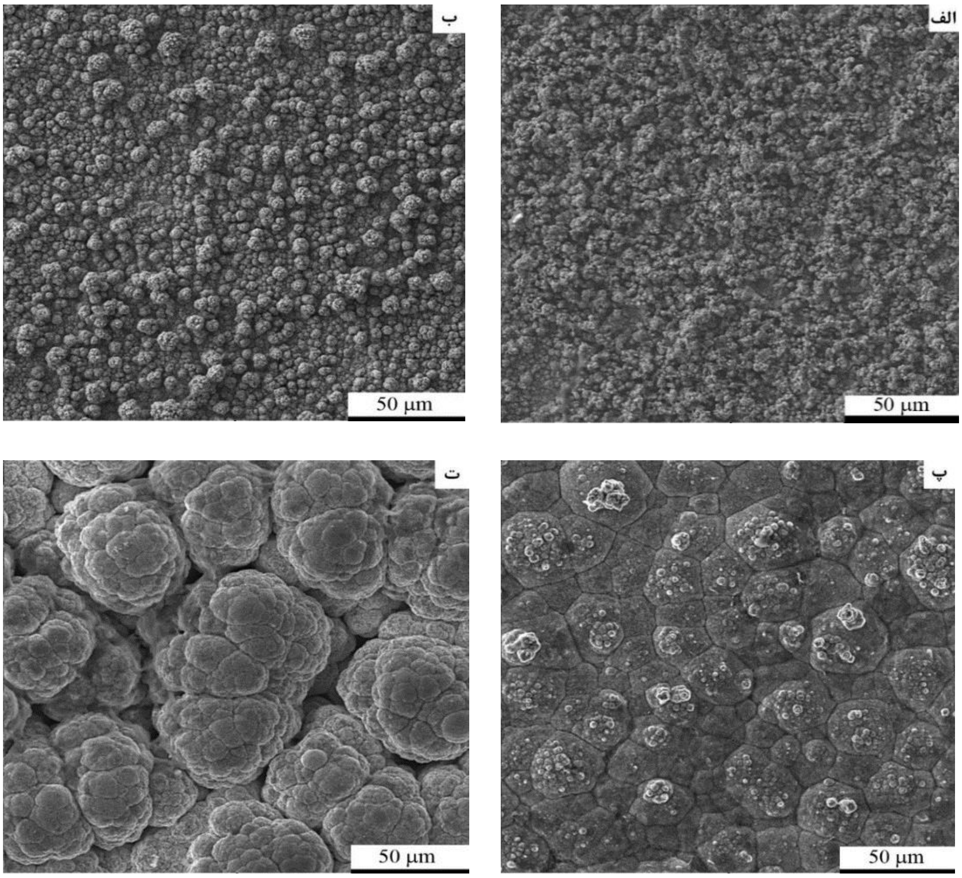
شکل (٤) آنالیز عنصری سطح پوشش کامپوزیتی $Ni-Cu-(20g/l)\ Al_2O_3$ در چگالی جریان رسوب‌دهی ۱ A/dm^2



شکل (٥) آنالیز عنصری سطح پوشش کامپوزیتی $Ni-Cu-(20g/l)\ Al_2O_3$ در چگالی جریان رسوب‌دهی ٤ A/dm^2

بررسی اثر چگالی جریان پوشش دهی بر مورفولوژی پوشش‌های تولیدشده

شکل (٦) تصاویر SEM از مورفولوژی سطح پوشش‌های تولیدشده در چگالی جریان‌های مختلف را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل (٦) ملاحظه می‌شود مورفولوژی پوشش شدیداً تابع چگالی جریان پوشش دهی است. افزایش چگالی جریان پوشش دهی باعث تغییر در مورفولوژی پوشش می‌شود. درواقع مورفولوژی پوشش‌ها از سطح تقریباً صاف و هموار در چگالی جریان‌های پایین به مورفولوژی با دانه‌بندی درشت و خشن در چگالی جریان‌های بالا تبدیل می‌شود. همان‌طور که مشاهده می‌شود در شکل (٦- الف) سطح پوشش دارای دانه‌بندی ریز، فشرده و یکنواخت است. با افزایش چگالی جریان (شکل ٦- ب) رشد دانه‌های گرد درزمینه پوشش رخ می‌دهد که آن‌ها به‌صورت مناطق بیرون زده از زمینه نمایان شده‌اند. با افزایش چگالی جریان در سطح پوشش ساختاری گل‌کلمی مانند ظاهر می‌شود که با افزایش بیشتر چگالی جریان مناطق گل‌کلمی بیشتر رشد می‌کنند و دارای ابعاد بزرگ‌تری می‌شوند (شکل‌های ٦- پ و ت). در فرایند رسوب‌دهی الکتریکی و با جذب نانو ذرّات فاز تقویت‌کننده بر سطح کاتد، برآمدگی‌هایی روی سطح کاتد ایجاد می‌شود و سطح کاتد افزایش می‌یابد. ازآنجاکه در اطراف این نانو ذرّات برآمده از سطح، چگالی جریان بیشتر است یون‌های نیکل تمایل دارند بر این نانو ذرّات رسوب کنند و ساختار نامنظم رشد بیشتری خواهد داشت، به همین دلیل است که با افزایش چگالی جریان ساختاری ناصاف، نامنظم و درشت به دست می‌آید [23].



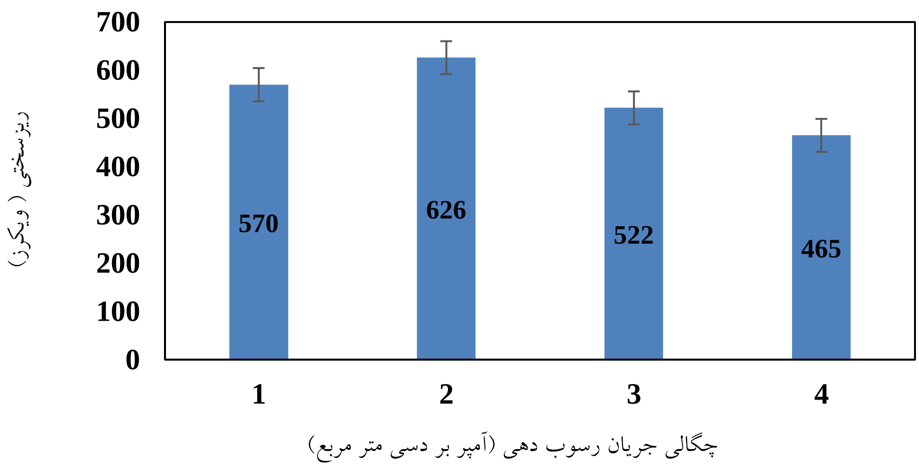
شکل (٦) تصاویر مورفولوژی سطح پوشش کامپوزیتی Ni-Cu-(20 g/l) Al_2O_3 در چگالی جریان‌های (الف) ۱ A/dm^2 (ب) ۲ A/dm^2 (پ) ۳ A/dm^2 (ت) ٤ A/dm^2

علت دیگر برای زبر و خشن شدن سطح پوشش تحت چگالی جریان‌های بالاتر توزیع غیریکنواخت چگالی جریان پوشش دهی به دلیل وجود نانو ذرّات است [16]. بین نانو ذرّات و زمینه آلیاژی در پوشش اختلاف رسانایی وجود دارد که اختلاف در چگالی جریان رسوب‌دهی در بخش‌های مختلف پوشش ایجاد می‌شود و در بعضی مناطق به‌طور موضعی چگالی جریان پوشش دهی افزایش می‌یابد [4]. این اختلاف در چگالی جریان پوشش دهی در چگالی جریان‌های اعمالی بالاتر، نمایان‌تر است به‌طوری‌که باعث ایجاد مورفولوژی خشن‌تر نسبت به چگالی جریان‌های پایین‌تر می‌شود [4]. همچنین این تغییر در مورفولوژی سطح با تغییر چگالی جریان را می‌توان به تغییر در میزان نشست یون‌های نیکل و مس نسبت داد [24]. مطابق با شکل (۲) با افزایش چگالی جریان و به دنبال آن کاهش مقدار مس، در پوشش ساختاری شبیه گل‌کلم ظاهر می‌شود [24].

بررسی اثر چگالی جریان پوشش دهی بر ریزسختی پوشش کامپوزیتی Ni-Cu-(20g/l) Al_2O_3

ریزسختی پوشش کامپوزیتی نیکل– مس– اکسید آلومینیوم در چگالی جریان‌های مختلف در شکل (۷) نشان داده شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود با افزایش چگالی جریان رسوب‌دهی تا ۲ آمپر بر دسی‌متر مربع ریزسختی پوشش‌ها افزایش می‌یابد، اما با افزایش بیشتر چگالی جریان ریز سختی پوشش‌ها کاهش می‌یابد. افزایش ریزسختی پوشش‌ها تا چگالی جریان ۲ آمپر بر دسی‌متر مربع را می‌توان به افزایش میزان وارد شدن نانو ذرّات سخت اکسید آلومینیوم مطابق با شکل (۳) نسبت داد [25]. در چگالی جریان ۲ آمپر بر دسی‌متر مربع بیشترین میزان مشارکت نانو ذرّات تقویت‌کننده اکسید آلومینیوم در زمینه پوشش کامپوزیتی Ni-Cu-(20g/l) Al_2O_3 مشاهده می‌شود. با افزایش بیشتر چگالی جریان چون از میزان هم رسوبی نانو ذرّات در پوشش کاسته می‌شود، متعاقباً ریزسختی نیز کاهش می‌یابد. تغییرات مشاهده‌شده در ریز سختی پوشش‌های کامپوزیتی ناشی از میزان ورود نانو ذرّات در پوشش را می‌توان طبق مکانیزم استحکام دهی انتشاری توضیح داد[25] . استحکام دهی انتشاری یا رسوب سختی به دلیل ورود نانو ذرّات ریز با اندازه کمتر از یک میکرون است [3,26]. نانو ذرّات تقویت‌کننده دارای سختی و مدول الاستیک بالایی نسبت به زمینه می‌باشند و مطابق با رابطهٔ اوروان (رابطهٔ (۱)) منجر به افزایش استحکام و سختی می‌شوند[25]:

$$\tau_o = \frac{Gb}{\lambda} \qquad (۱)$$



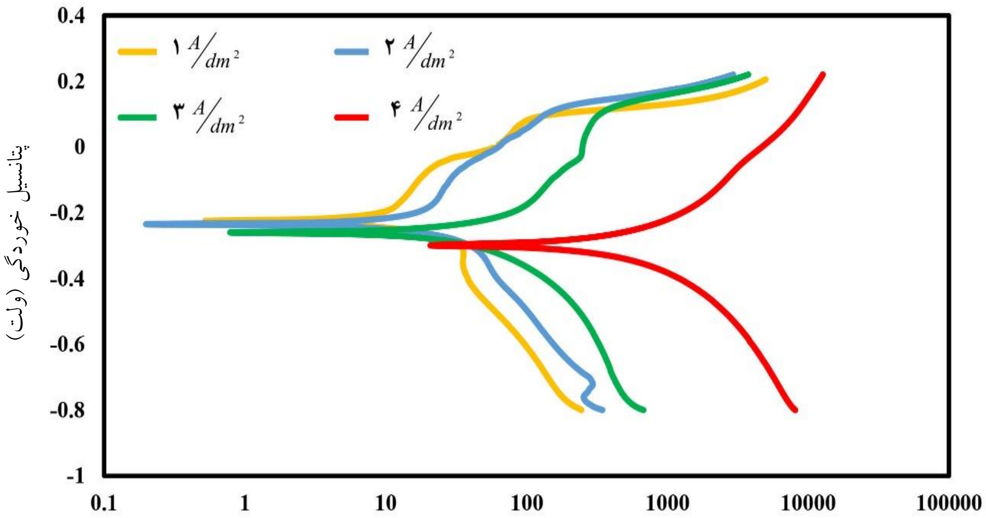
شکل (۷) اثر چگالی جریان رسوب‌دهی بر ریزسختی پوشش کامپوزیتی Ni-Cu-(20g/l) Al_2O_3

در رابطهٔ (۱)، τ_0 تنش برشی، λ فاصلهٔ بین دو ذره تقویت‌کننده، b بردار برگرز زمینه میان دو ذره و G مدول برشی زمینه است[25] . نانو ذرّات تقویت‌کننده اکسید آلومینیوم به‌عنوان فازهای سخت در پوشش مانع حرکت نابجایی‌ها می‌شوند و درنتیجه استحکام و ریزسختی پوشش افزایش می‌یابد [27]. با افزایش مقدار نانو ذرّات فاز تقویت‌کننده و پراکندگی مناسب این نانو ذرّات در زمینه، فاصلهٔ بین این نانو ذرّات (λ) کاهش می‌یابد و استحکام و ریزسختی پوشش افزایش می‌یابد [25]. با افزایش چگالی جریان رسوب‌دهی تا ۲ آمپر بر دسی‌متر مربع و افزایش میزان هم رسوبی نانو ذرّات درزمینه آلیاژی پوشش، ریزسختی تا مقدار ٦٢٦ ویکرز افزایش می‌یابد. کاهش ریزسختی پوشش‌ها می‌تواند به دلیل کاهش درصد مشارکت نانو ذرّات اکسید آلومینیوم در این پوشش‌ها باشد [28,29].

بررسی اثر چگالی جریان پوشش دهی بر رفتار خوردگی پوشش کامپوزیتی Ni-Cu-(20g/l) Al_2O_3.

جهت بررسی اثر چگالی جریان رسوب‌دهی بر رفتار خوردگی پوشش کامپوزیتی Ni-Cu-(20g/l) Al_2O_3 آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک بر روی پوشش‌ها انجام گرفت. شکل (۸) نمودار پولاریزاسیون پتانسیودینامیک پوشش‌ها در محلول ۳/۵ درصد وزنی کلرید سدیم را نشان می‌دهد. داده‌های حاصل از آزمون‌های خوردگی در جدول (۳) آورده شده است. همان‌طور که در نمودار پولاریزاسیون مشاهده می‌شود و از نتایج به‌دست‌آمده در جدول (۳) مشخص است با افزایش چگالی جریان رسوب‌دهی، پتانسیل خوردگی به سمت مقادیر منفی انتقال پیداکرده و چگالی جریان خوردگی افزایش‌یافته است. همان‌گونه که ملاحظه می‌شود پوشش کامپوزیتی Ni-Cu-(20g/l) Al_2O_3 تولیدشده تحت چگالی جریان رسوب‌دهی ۱ آمپر بر دسی‌متر مربع در مقایسه با سایر پوشش‌ها پتانسیل خوردگی مثبت‌تر و چگالی جریان خوردگی کمتری دارد که نشان از مقاومت به خوردگی بهتر این پوشش نسبت به پوشش‌های دیگر دارد. تغییرات مشاهده‌شده در رفتار خوردگی پوشش‌های کامپوزیتی تولیدشده را با توجّه به سه عامل میزان نانو ذرّات تقویت‌کننده در پوشش، ترکیب شیمیایی پوشش و مورفولوژی سطحی می‌توان توضیح داد. حضور نانو ذرّات نجیب اکسید آلومینیوم در زمینه آلیاژی پوشش و پوشیده شدن بخشی از سطح پوشش با این نانو ذرّات نجیب، مقداری از سطح را که در معرض محیط خورنده قرار می‌گیرد کاهش می‌دهد و نیز این نانو ذرّات در شیارها و شکاف‌های میکرونی فرورفته و آن‌ها را پر می‌کنند و باعث بهبود رفتار خوردگی می‌شوند [3,30]. پتانسیل خوردگی مثبت‌تر و چگالی جریان خوردگی پایین‌تر پوشش‌های کامپوزیتی تولیدشده در چگالی جریان‌های پایین‌تر در مقایسه با پوشش‌های به‌دست‌آمده در چگالی جریان‌های بالاتر نشان از بهبود مقاومت به خوردگی ناشی از حضور و مشارکت بیشتر نانو ذرّات آلفا آلومینا دارد [31]. همچنین این نانو ذرّات، پتانسیل خوردگی نجیب‌تر و مقاومت به خوردگی بیشتری نسبت به زمینه دارند درنتیجه این نانو ذرّات نقش کاتد را ایفا می‌کنند و زمینه اطراف آن‌ها نقش آند را دارد. درنتیجه با تشکیل میکروسل‌های گالوانیک، توزیع خوردگی را در سطح پوشش یکنواخت‌تر می‌کنند و باعث کاهش خوردگی موضعی می‌شوند و به‌طورکلی خوردگی یکنواخت و همگنی رخ می‌دهد و درنتیجه مقاومت به خوردگی افزایش می‌یابد [30]. ترکیب شیمیایی پوشش هم بر رفتار خوردگی تأثیرگذار است [32]. کاهش مشاهده شده در مقاومت به خوردگی پوشش‌های تولیدشده را نیز می‌توان به کاهش مقدار درصد وزنی مس در پوشش‌ها با افزایش در چگالی جریان نسبت داد. درواقع عناصر آلیاژی نجیب‌تر نسبت به زمینه نیکلی مقاومت به خوردگی آن‌ها را بهبود می‌دهند [32]. همان‌طور که گفته شد عامل دیگر که بر خواص خوردگی پوشش‌های کامپوزیتی تأثیرگذار است مورفولوژی سطح پوشش است. همان‌طور که در شکل (٦) دیده می‌شود با افزایش چگالی جریان سرعت رشد مناطق گل‌کلمی زیاد می‌شود و شاهد یک مورفولوژی زبر و خشن هستیم. در این حالت یون‌های خورنده کلر (Cl^-) می‌توانند

راحت‌تر نفوذ کنند و فضای بیشتری برای حمله داشته باشند درنتیجه باعث افزایش نرخ انحلال سطح و کاهش مقاومت به خوردگی می‌شوند [33]. همان‌طور که در شکل (۸) و جدول (۳) مشخص است پوشش تولیدشده در چگالی جریان ۱ آمپر بر دسی‌متر مربع نسبت به پوشش تولیدشده در چگالی جریان ۲ آمپر بر دسی‌متر مربع درحالی‌که درصد هم رسوبی نانو ذرّات اکسید آلومینیوم کمتری دارد، رفتار خوردگی بهتر از خود نشان داده است. این تغییر رفتار خوردگی را می‌توان به بیشتر بودن درصد وزنی عنصر نجیب مس و داشتن مورفولوژی سطحی صاف و هموارتر نسبت داد. منفی‌ترین پتانسیل خوردگی در میان پوشش‌های تولیدشده، مربوط به پوشش کامپوزیتی $Ni\text{-}Cu\text{-}(20g/l)\ Al_2O_3$ در چگالی جریان ٤ آمپر بر دسی‌متر مربع است. کم‌تر بودن پتانسیل خوردگی در این پوشش را می‌توان به مورفولوژی سطحی این پوشش نسبت داد. مورفولوژی این پوشش دارای یک سری حفره‌های سطحی است. این در حالی است که درون این حفرات احتمال رسیدن ماده خورنده به زیر لایه زیاد می‌شود درنتیجه باعث منفی‌تر شدن پتانسیل خوردگی و به دنبال آن کاهش مقاومت به خوردگی می‌شود [34].



شکل (۸) نمودار پلاریزاسیون پتانسیودینامیک پوشش کامپوزیتی $Ni\text{-}Cu\text{-}(20g/l)\ Al_2O_3$ در چگالی جریان‌های رسوب‌دهی مختلف

جدول (۳) نتایج حاصل از آزمون خوردگی در محیط ۳/۵ درصد وزنی کلرید سدیم

پوشش	چگالی جریان پوشش دهی (A/dm^2)	پتانسیل خوردگی (mv)	چگالی جریان خوردگی ($\mu A/cm^2$)
$Ni\text{-}Cu\text{-}(20g/l)\ Al_2O_3$	۱	۲۲٥-	۰/۳٤۲
	۲	۲۳٥-	۱/۱۱
	۳	۲٦۰-	۲/۷٤
	٤	۳۰۰-	۷۳/۲

نتیجه‌گیری

۱. پوشش آلیاژی نیکل- مس- اکسید آلومینیوم به‌طور موفقیت‌آمیز توسّط روش رسوب‌دهی الکتریکی تولید شد.
۲. با افزایش چگالی جریان رسوب‌دهی مورفولوژی پوشش‌ها تغییر کرد و ناهمواری‌های سطح افزایش پیدا کرد.
۳. میزان مشارکت نانو ذرّات اکسید آلومینیوم در پوشش کامپوزیتی، با افزایش چگالی جریان رسوب‌دهی ابتدا افزایش و سپس کاهش یافت.
٤. با افزایش چگالی جریان مقدار در صد وزنی نیکل و مس در پوشش‌ها به ترتیب افزایش و کاهش یافت.
۵. بررسی توزیع عناصر در سطح پوشش ایجادشده توزیع یکنواخت و مناسب از عناصر نیکل، مس و نانو ذرّات اکسید آلومینیوم را نشان داد.
٦. با افزایش چگالی جریان رسوب‌دهی ریزسختی پوشش‌های تولیدشده ابتدا افزایش سپس کاهش یافت.
۷. مقاومت به خوردگی پوشش‌های کامپوزیتی تولیدشده با افزایش چگالی جریان رسوب‌دهی کاهش پیدا کرد.

مراجع

1. Baghery, P., Farzam, M., Mousavi, A., and Hosseini, M., "Ni–TiO_2 nanocomposite coating with high resistance to corrosion and wear," *Surface and Coatings Technology*, vol. 204, pp. 3804-3810,(2010).
2. Zhang, Y.-h., Ding, G.-f., Cai, Wang, H., and Cai, B., "Electroplating of low stress permalloy for MEMS," *Materials characterization*, vol. 57, pp. 121-126, (2006).
3. Gül, H., Kılıç, F., Aslan, S., Alp, A., and Akbulut, H., "Characteristics of electro-co-deposited Ni– Al_2O_3 nano-particle reinforced metal matrix composite (MMC) coatings," *Wear*, vol. 267, pp. 976- 990, (2009).
4. Rudnik, E., Burzyńska, L., Dolasiński, Ł., and Misiak, M., "Electrodeposition of nickel/SiC composites in the presence of cetyltrimethylammonium bromide," *Applied Surface Science*, vol. 256, pp. 7414-7420, (2010).
5. ZHENG, H., Maozhong, A., and Junfeng, L., "Corrosion behavior of Zn-Ni-Al_2O_3 composite coating," *Rare Metals*, vol. 25, pp. 174-178, (2006).
6. Baskaran, I., Narayanan, T. S., and Stephen, A., "Pulsed electrodeposition of nanocrystalline Cu–Ni alloy films and evaluation of their characteristic properties", *Materials Letters*, vol. 60, pp. 1990- 1995, (2006).
7. Yao, Y., Yao, S., Zhang, L., and Wang, H., "Electrodeposition and mechanical and corrosion resistance properties of Ni–W/SiC nanocomposite coatings", *Materials Letters*, vol. 61, pp. 67-70, (2007).
8. Saranya, D., Velayutham, D., and Suryanarayanan, V., "Electrodeposition of Ni–Cu alloys from a protic ionic liquid medium-voltammetric and surface morphologic studies", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 734, pp. 70-78, (2014).
9. Lee, H.-K., Lee, H.-Y., and Jeon, J.-M. "Codeposition of micro-and nano-sized SiC particles in the nickel matrix composite coatings obtained by electroplating", *Surface and Coatings Technology*, vol. 201, pp. 4711-4717, (2007).
10. Sarac, U., Öksüzoğlu, R. M., and Baykul, M. C., "Deposition potential dependence of composition, microstructure, and surface morphology of electrodeposited Ni–Cu alloy films", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 23, pp. 2110-2116, (2012).

11. Goranova, D., Avdeev, G., and Rashkov, R., "Electrodeposition and characterization of Ni–Cu alloys", *Surface and Coatings Technology*, vol. 240, pp. 204-210, (2014).
12. Beltowska-Lehman, E., Indyka, P., Bigos, A., Szczerba, M., Guspiel, J., Koscielny, H., *et al.*, "Effect of current density on properties of Ni–W nanocomposite coatings reinforced with zirconia particles", Materials Chemistry and Physics, vol. 173, pp. 524-533, (2016)
13. Wang, S., Guo, X., Yang, H., Dai, J., Zhu, R., Gong, J., *et al.*, "Electrodeposition mechanism and characterization of Ni–Cu alloy coatings from a eutectic-based ionic liquid", Applied Surface Science, vol. 288, pp. 530-536, (2014).
14. Sarac, U., and Baykul, M. C., "Morphological and microstructural properties of two-phase Ni–Cu films electrodeposited at different electrolyte temperatures," *Journal of Alloys and Compounds,* vol. 552, pp. 195-201, (2013).
15. Calleja, P., Esteve, J., Cojocaru, P., Magagnin, L., Valles, E., and Gomez, E., "Developing plating baths for the production of reflective Ni–Cu films", Electrochimica Acta, vol. 62, pp. 381-389, (2012).
16. Guo, C., Zuo, Y., Zhao, X., Zhao, J., and Xiong, J., "The effects of electrodeposition current density on properties of Ni–CNTs composite coatings", Surface and Coatings Technology, vol. 202, pp. 3246-3250, (2008).
17. Srinivas, P., Hamann, S., Wambach, M., Kieschnick, M., Ludwig, A., and Dey, S. R., "Development of Ni–Cu Materials Library by Using Combinatorial Pulsed Electrodeposition", Transactions of the Indian Institute of Metals, vol. 66, pp. 429-432, (2013).
18. Saha, R., and Khan, T., "Effect of applied current on the electrodeposited Ni–Al_2O_3 composite coatings", Surface and Coatings Technology, vol. 205, pp. 890-895, (2010).
19. Tripathi, v, and Singh, V., "Properties of electrodeposited functional Ni–Fe/AlN nanocomposite coatings," *Arabian Journal of Chemistry*, (2015).
20. Beltowska-Lehman, E., Indyka, P., Bigos, A., Szczerba, M., Guspiel, J., Koscielny, H., et al., "Effect of current density on properties of Ni–W nanocomposite coatings reinforced with zirconia particles", Materials Chemistry and Physics, vol. 173, pp. 524-533, (2016).
21. Gyawali, G., Cho, S. H., and Lee, S. W., "Electrodeposition and characterization of Ni-TiB_2 composite coatings", Metals and Materials International, vol. 19, pp. 113-118, (2013).
22. Tamilarasan, T., Rajendran, R., Rajagopal, G., and Sudagar, J., "Effect of surfactants on the coating properties and corrosion behaviour of Ni–P–nano-TiO_2 coatings," Surface and Coatings Technology, vol. 276, pp. 320-326, (2015).
23. Vázquez-Gómez, L., Cattarin, S., Guerriero, P., and Musiani, M., "Influence of deposition current density on the composition and properties of electrodeposited Ni+RuO_2 and Ni+IrO_2 composites", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 634, pp. 42-48, (2009).
24. Haciismailoglu, M., and Alper, M., "Effect of electrolyte pH and Cu concentration on microstructure of

electrodeposited Ni–Cu alloy films", Surface and Coatings Technology, vol. 206, pp. 1430-1438, (2011).

25. Hou, F., Wang, W., and Guo, H., "Effect of the dispersibility of ZrO2 nanoparticles in Ni–ZrO_2 electroplated nanocomposite coatings on the mechanical properties of nanocomposite coatings", Applied Surface Science, vol. 252, pp. 3812-3817, (2006).
26. Goldasteh, H., and Rastegari, S., "The influence of pulse plating parameters on structure and properties of Ni–W–TiO_2 nanocomposite coatings", Surface and Coatings Technology, vol. 259, pp. 393-400, (2014).
27. Pavlatou, E., Stroumbouli, M., Gyftou, P., and Spyrellis, N., "Hardening effect induced by incorporation of SiC particles in nickel electrodeposits", *Journal of Applied Electrochemistry,* vol. 36, pp. 385-394, (2006).
28. Wang, Y., Zhou, Q., Li, K., Zhong, Q., and Bui, Q. B., "Preparation of Ni–W–SiO_2 nanocomposite coating and evaluation of its hardness and corrosion resistance", Ceramics International, vol. 41, pp. 79-84, (2015).
29. Lajevardi, S., and Shahrabi, T., "Effects of pulse electrodeposition parameters on the properties of Ni–TiO_2 nanocomposite coatings", Applied Surface Science, vol. 256, pp. 6775-6781,(2010).
30. Allahyarzadeh, M., Aliofkhazraei, M., Rouhaghdam, A. S., and Torabinejad, V., "Electrodeposition of Ni–W–Al_2O_3 nanocomposite coating with functionally graded microstructure", *Journal of Alloys and Compounds,* vol.666, pp. 217-226, (2016).
31. Shakoor, R., Kahraman, R., Waware, U., Wang, Y., and Gao, W., "Properties of electrodeposited Ni– B–Al_2O_3 composite coatings", Materials & Design, vol. 64, pp. 127-135, (2014).
32. Bakhit, B., Akbari, A., Nasirpouri, F., and Hosseini, M. G., "Corrosion resistance of Ni–Co alloy and Ni–Co/SiC nanocomposite coatings electrodeposited by sediment codeposition technique", Applied Surface Science, vol. 307, pp. 351-359, (2014).
33. Ghosh, S., Dey, G., Dusane, R., and Grover, A., "Improved pitting corrosion behaviour of electrodeposited nanocrystalline Ni–Cu alloys in 3.0 wt.% NaCl solution", *Journal of alloys and compounds,* vol. 426, pp. 235-243, (2006).
34. Huang, P.-C., Hou, K.-H., Wang, G.-L., Chen, M.-L., and Wang, J.-R., "Corrosion Resistance of the Ni-Mo Alloy Coatings Related to Coating's Electroplating Parameters", *International Journal of Electrochemical Science,* vol. 10, pp. 4972-4984, (2015).